

PUBLICATION NUMBER : 08073819
PUBLICATION DATE : 19-03-96

APPLICATION DATE : 06-09-94
APPLICATION NUMBER : 06239553

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : UEDA FUJIO;

INT.CL. : C09J 7/02 C09J 7/02 C09J 7/02

TITLE : TETRAFLUOROETHYLENE RESIN TACKY ADHESIVE TAPE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To prepare the subject tacky adhesive tape having excellent heat- resistance, electrical insulation, tacky adhesivity, etc., by applying an adhesive to an essentially void-free tetrafluoroethylene resin film free from stripe defects on the surface.

CONSTITUTION: This tacky adhesive tape is produced by applying a tacky adhesive to one or both surfaces of an essentially void-free tetrafluoroethylene resin film free from stripe defects on the surface. A fluororesin such as polytetrafluoroethylene or polyvinyl fluoride can be used as the material for the film. The tacky adhesive tape is produced by subjecting the film to a treatment selected from electrical discharge treatment, ultraviolet treatment and ozone treatment and applying the tacky adhesive to the treated surface.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

05118319

TETRAFLUOROETHYLENE RESIN TACKY ADHESIVE TAPE AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 08-073819 [JP 8073819 A]

PUBLISHED: March 19, 1996 (19960319)

INVENTOR(s): SUZUKI MITSUO

SUGIMURA SHOICHI

UEDA FUJIO

APPLICANT(s): TORAY IND INC [000315] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)

APPL. NO.: 06-239553 [JP 94239553]

FILED: September 06, 1994 (19940906)

ABSTRACT

PURPOSE: To prepare the subject tacky adhesive tape having excellent heat-resistance, electrical insulation, tacky adhesivity, etc., by applying an adhesive to an essentially void-free tetrafluoroethylene resin film free from stripe defects on the surface.

CONSTITUTION: This tacky adhesive tape is produced by applying a tacky adhesive to one or both surfaces of an essentially void-free tetrafluoroethylene resin film free from stripe defects on the surface. A fluororesin such as polytetrafluoroethylene or polyvinyl fluoride can be used as the material for the film. The tacky adhesive tape is produced by subjecting the film to a treatment selected from electrical discharge treatment, ultraviolet treatment and ozone treatment and applying the tacky adhesive to the treated surface.

特開平8-73819

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 7/02

識別記号

J H R

J J N

J K Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平6-239553

(22) 出願日

平成6年(1994)9月6日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 鈴木 三男

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 杉村 祥一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 上田 富士男

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

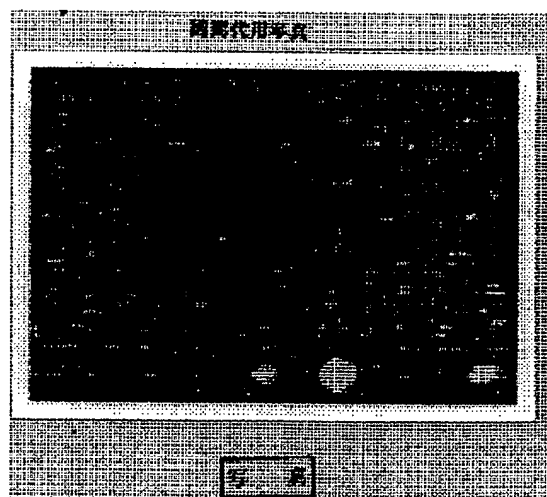
レ株式会社愛媛工場内

(54) 【発明の名称】 四フッ化エチレン系樹脂粘着テープおよびその製造法

(57) 【要約】

【構成】四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の片面もしくは両面に粘着剤を塗布してなる四フッ化エチレン系樹脂粘着テープにおいて、上記四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物が実質的にボイドを含まず、かつ表面に筋状の損傷のないフィルム状物であることを特徴とする四フッ化エチレン系樹脂粘着テープ。

【効果】耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、誘電特性、摩擦特性、耐候性などを有し、かつ、優れた粘着性を有する粘着テープを提供し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の片面もしくは両面に粘着剤を塗布してなる四フッ化エチレン系樹脂粘着テープにおいて、上記四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物が実質的にボイドを含まず、かつ表面に筋状の損傷のないフィルム状であることを特徴とする四フッ化エチレン系樹脂粘着テープ。

【請求項2】四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物に、放電処理法、紫外線処理法およびオゾン処理法よりなる群から選ばれた一以上の処理を施した後、粘着剤を塗布することを特徴とする四フッ化エチレン系樹脂粘着テープの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、実質的にボイドを含まず、かつ表面に筋状の損傷がない四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の片面もしくは両面に粘着剤を塗布した四フッ化エチレン系樹脂粘着テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、摩擦特性、耐候性に優れた粘着剤を塗布した四フッ化エチレン系樹脂粘着テープとしてはスカイプ法によって得られる四フッ化エチレン系フィルムを基材とするものが用いられていた。例えば、特公昭34-10177号公報においては、四フッ化エチレン系樹脂の粉末を円筒状の中に入れて丸棒（ロッド）に加工し、得られた丸棒（プリカーサ）を切削してフィルム状物とする四フッ化エチレン樹脂のフィルム状物が示されている。スカイプ法におけるプリカーサは製法上空気もしくは不活性ガスの混入が避けられず、プリカーサ内部に無数の空洞あるいは微細なボイドの形成を伴うものであるため、該プリカーサを切削して得られるフィルム状物は微細なボイドを含むものとなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のとおり、四フッ化エチレン系樹脂の粉末を円筒状金型に充填し、プレス機で圧縮してプレフォームとなし、次いで加熱焼結して得られるロッドの作製においては、金型内に充填される四フッ化エチレン系樹脂とともに空気あるいは窒素等の不活性気体が混入されるため加熱焼結後のロッドには多くの空洞部分が形成されてしまい均一なロッドを得ることができないのが実状である。

【0004】また、ロッドの切削によるフィルム状物の製造においては、フィルム状物の表面に切削刃物による筋状の傷ができることは避けられないことである。

【0005】フィルムあるいはテープの製造においては、フィルムあるいはテープに延伸処理あるいは熱処理を施して機械的性質の改善向上がなされるのが一般的で

ある。しかしながら、上述の均一性に乏しいロッドにおいては延伸能が充分でなく、低い機械的性質のフィルムあるいはテープを得るに甘んじているのが現実である。

【0006】本発明の課題は、前記従来の粘着剤を塗布した四フッ化エチレン系フィルム状物としての特徴を保持し、その欠点である空洞部分、いわゆるボイド構造の形成がなく、ボイド構造に基づく物理的性質を改良し、均一性に富みかつ十分な物理的性質を有する粘着剤の塗布された四フッ化エチレン系樹脂粘着テープを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的を達成するために本発明の四フッ化エチレン系樹脂粘着テープは、次の構成を有する。すなわち、四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の片面もしくは両面に粘着剤を塗布してなる四フッ化エチレン系樹脂粘着テープにおいて、上記四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物が実質的にボイドを含まず、かつ表面に筋状の損傷のないフィルム状であることを特徴とする四フッ化エチレン系樹脂粘着テープである。

【0008】前記した本発明の目的を達成するために本発明の四フッ化エチレン系樹脂粘着テープの製造法は、次の構成を有する。すなわち、四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物に、放電処理法、紫外線処理法およびオゾン処理法よりなる群から選ばれた一以上の処理を施した後、粘着剤を塗布することを特徴とする四フッ化エチレン系樹脂粘着テープの製造法である。

【0009】本発明に用いる四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニルなどのフッ素樹脂およびフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴムなどを用いることができる。これらを公知の方法、たとえば、ポリテトラフルオロエチレンのごとき加熱溶融体の粘度が著しく高くして溶融成形法に不向きであり、かつ湿式紡糸するに適当な溶媒が無いような樹脂の成形法によって得られる。すなわち、マトリックスポリマーとしてのビスコース、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウムなどと該樹脂の水ディスパーションエマルジョンの混合液を湿式紡糸、あるいは湿式成形する、いわゆるマトリックス紡糸法によって得られる。

【0010】本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の製造方法は、ビスコースなどをマトリックスとする四フッ化エチレン系樹脂のエマルジョンを成形用口金を介して凝固浴液中に吐出し、次いで洗浄、精練し、しかるのち焼成熱処理を施し、延伸する方法である。ここで、ビスコース、ポリビニルアルコール、アル

ギン酸ナトリウムのいずれをマトリックスとする場合においても、凝固浴は無機酸および/または無機塩の水溶液が好ましい。

【0011】ここに本発明に適用せしめる湿式成形法の一般的条件について詳述する。

【0012】成形用エマルジョンはビスコースなどのマトリックスと四フッ化エチレン系樹脂の水ディスパージョンの混合液を用いる。ビスコースをマトリックスとする場合の組成は一般にセルロース濃度3~10%、アルカリ濃度2~12%、二硫化炭素27~32%（セルロースに対し）の範囲であるが、特に通常レーヨン製造用に用いられているもの、すなわちセルロース濃度6~8%、アルカリ濃度6~9%、二硫化炭素28~30%（セルロースに対し）の組成のビスコースが好ましく用いられる。

【0013】四フッ化エチレン系樹脂は水ディスパージョンとして、濃度は20~75%、安定剤として非イオン活性剤またはアニオン活性剤を四フッ化エチレン系樹脂量に対して3~10%含有するものが好都合に用いられる。四フッ化エチレン系樹脂の分子量は200万~900万程度のものが用いられる。四フッ化エチレン系樹脂の粒子の大きさは0.005~1ミクロンさらには0.2~0.6ミクロンとするのが好ましい。

【0014】ビスコースなどのマトリックスと四フッ化エチレン系樹脂の水ディスパージョン混合液の組成は混合高分子物中四フッ化エチレン系樹脂が60~96%とするものである。好ましい四フッ化エチレン系樹脂濃度は70~95%である。混合液の粘度はビスコースと四フッ化エチレン系樹脂の混合比、使用するビスコースの熟成度およびセルロース濃度によってこととなるが吐出成形を安定に行う観点からは30℃で50~200ポイズとするのが好ましい。

【0015】次にビスコースをマトリックスとする場合の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の製造方法の例について説明する。

【0016】成形用エマルジョンはビスコースと四フッ化エチレン系樹脂の混合液を用い、これを成形用口金を介して凝固液中に吐出されるいわゆる湿式成形法が採用される。成形用口金としては矩形の吐出孔形状を有するものが使われ、矩形の短辺の長さが0.03mm以上が好ましい。さらに矩形の短辺の長さは0.05mm以上であることがより好ましい。短辺の長さが0.03mmより短いと成形用エマルジョンの吐出成形の際、口金詰まりを生じ易くなり安定した吐出が得られない。また、口金から吐出された成形用エマルジョンは通常凝固に際して収縮を生じるのが一般的であり、口金の矩形における長辺と短辺の比は少なくとも5以上が好ましい。

【0017】ビスコースの凝固浴としては無機酸および/または無機塩の水溶液が好ましく用いられ、時には飽和塩類水溶液中に吐出された後無機酸中で再生する2

浴成形法などの組合せも有効である。一般には硫酸/硫酸ナトリウムの混合水溶液が使われる。

【0018】吐出後水洗されたセルロース/四フッ化エチレン系樹脂混合フィルム状物は次に精練される。精練浴としてはアルカリ金属の水酸化物の水溶液がよく、時には水に溶けてアルカリ性を示す有機化合物、たとえばパラベンゼンスルホン酸ソーダなども有効である。一般には可性ソーダ水溶液が使われる。精練されたセルロース/四フッ化エチレン系樹脂混合フィルム状物は続いてそのまま、または乾燥された状態で330~420℃の温度で熱処理される。この段階でセルロースは燃焼飛散しセルロース中の四フッ化エチレン系樹脂粒子はフィルム状に熱融着して四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の前駆体が得られる。熱処理の終わった前駆体は通常結晶性を高めるために300~400℃で熱延伸されて四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物となるのである。

【0019】次に、本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の一例を図面により説明する。

【0020】図1は、本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の表面形態を表す走査型電子顕微鏡写真（以下、SEM写真）であり、撮影倍率は一万倍である。図に見られるつぶ状のものはフィルムの最外部の四フッ化エチレン系樹脂粒子であり、四フッ化エチレン系樹脂粒子がまんべんに存在しているのがわかる。図2は図1と同様にして撮影した従来のスカイブ法に基づく四フッ化エチレン系樹脂フィルムの表面形態を表すSEM写真であり、図2においては、明かな空洞部分の存在が見られる。

【0021】図3は、本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の表面形態を表すSEM写真であり、四フッ化エチレン系フィルム状物の長手方向がSEM写真の横方向である。撮影倍率は149倍である。また、図4は従来のスカイブ法に基づく四フッ化エチレン系フィルムの表面形態を表すSEM写真であり、四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の長手方向がSEM写真の横方向である。撮影倍率は148倍である。図4には、明瞭な横筋が多数見られるのに対して、図3から本発明に用いる四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物ははるかに均一な表面形態を有することがわかる。

【0022】次に、粘着剤塗布に際しての表面処理法について説明する。

【0023】四フッ化エチレン系樹脂は特異な非接着性を有している。たとえば、四フッ化エチレン樹脂を例にとると、分子構造が炭素原子鎖を骨格として、その周囲をフッ素原子がとりまいている構造からなっており、樹脂の表面自由エネルギーが極めて低いため非接着性を有する。

【0024】このように表面自由エネルギーが極めて低

い物質に接着性を付与する方法としては、分子中に極性基を導入し、表面の反応性を高めればよく、従来から種々の表面処理法が提案されている。基材である四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の諸特性を損なうことなく表面反応性を高める表面処理としては、放電処理、紫外線処理およびオゾン処理よりなる群から選ばれた一以上の処理が知られている。

【0025】上記の表面処理法は、本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物に粘着剤を塗布するために、該フィルム状物に極性基を導入し表面反応性を高める方法として採用することができる。

【0026】これらの表面処理法のうち、放電処理法を例にとって以下に説明する。

【0027】本発明における放電処理とは、電極間に高電圧を印加して発生させるものであり、かかる放電処理には、大気圧中で発生させるコロナ放電を真空容器内で発生させる低温プラズマがある。高電圧を印加するための電源としては、直流、交流のどちらを使用してもよい。放電処理は、少なくとも一方の電極が誘電体で被覆されているものが良く、電極の形状は、板状、ロール状などが使用でき特に限定はない。電極間の距離は、コロナ放電の場合は、0.2~40mm、好ましくは0.5~3mmであり、低温プラズマでは、0.2~100mm、好ましくは、10~50mmである。

【0028】本発明における放電処理は、空気、酸素、窒素、一酸化炭素、水、アルゴン、ヘリウムなどの非重合性ガス雰囲気下で行うのが良いが、メタン、パーフルオロエチレン、シランなどの重合性ガスは本発明の効果を阻害しない範囲で混合して使用することができる。

【0029】本発明における放電処理の雰囲気圧力は、コロナ放電の場合は大気圧以下であり、低温プラズマは特定のガスを導入した、0.001~50Torr、好ましくは0.01~10Torr、さらに好ましくは0.1~5Torrの減圧下である。

【0030】本発明における放電処理の処理時間は、好ましくは数秒から数分であり、目的に応じて設定することができる。

【0031】次に、本発明の粘着剤の塗布について説明する。

【0032】本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物を放電処理あるいは紫外線処理あるいはオゾン処理した後、または放電処理、紫外線処理、オゾン処理のいずれか二つ以上の処理を行った後、粘着剤を塗布加工するものである。

【0033】本発明で使用できる粘着剤としては、主成分がアクリル系、変性アクリル系、合成ゴム系、再生ゴム系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリウレタン系などの高分子化合物である粘着剤である。なお、上記の粘着剤は使用に目的に応じて、単独あるいは複数を混合して使用することができる。また、本発明の特徴である四

フッ化エチレン系樹脂からなるフィルム状物の優れた特性、すなわち、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、誘電特性、摩擦特性、耐候性などを生かすことができるのであれば、上記の粘着剤に限定されない。

【0034】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本実施例中の各特性値は次のようにして測定されたものである。また、本例中の濃度は特に断わらない限り、重量%である。

【0035】[アスペクト比] 矩形あるいは楕円形である断面において、短辺に対する長辺の比率であり、フィルム状物での厚みに対する幅の比率で表した。

【0036】[フィルム状物の引っ張り強度および引っ張り伸度] JIS K 6891に準じて行った。

【0037】[物理的接着向上処理]

(A: コロナ放電処理)

電極: 金属棒をシリコンラバーで被覆したロールを1mm距離で設置

放電周波数: 35KHz

放電電力: 1200w

処理速度、処理回数: 5m/min、1~5回

放電雰囲気ガス: 空気

(B: 低温プラズマ)

電極: 平行平板型

放電周波数: 600KHz

放電電力: 250w

処理時間: 5~30sec

放電雰囲気ガス、流量: アルゴン、100cc/min

(C: オゾン処理)

オゾン発生装置: コロナ放電方式

原料ガス: 酸素

オゾン濃度: 8000ppm

処理温度: 150℃

処理時間: 0.5~5min

(D: 紫外線処理)

照射装置: 低圧水銀ランプ

253.7nm照度: 38mW/cm²

雰囲気温度: 140℃

雰囲気ガス: 空気

処理時間: 10~120sec

【表面樹脂加工】クリスボンNY361(大日本インキ工業株式会社製、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂)100部とN,N'-ジメチルホルムアミド50部からなる樹脂をナイフコーターで180g/m²の量を塗布し、80℃で乾燥、120℃で熱処理した。

【0038】[剥離強度] JIS K 6328-1977法に準じ、短冊状試片の2.5cm幅のものをを用いて測定した。

(実施例1) ビスコース熟成度(塩点) 5.0、セルロース濃度 9.0%、アルカリ濃度 5.9%のビスコース

49重量%と濃度60%の四フッ化エチレン樹脂水ディ
スパーション51%を混合した後、10トールの減圧下
で脱泡して重合体濃度35.0%の成形用原液を得た。
原液中のPTFE樹脂含有量は87.4%であり、30
℃で測定した原液粘度は125ポイズであった。この原
液を1回転当りの吐出量5.0ccのギヤーポンプを1
分間当り17回転の速度で通過させた後、短辺の長さ
0.1mm、長辺の長さ17.0mmのスリット状吐出孔を
有する成形用口金に導き、凝固浴液中に吐出した。凝固
液は硫酸濃度10%、硫酸ソーダ濃度21.0%の混合
水溶液であり、温度は10℃であった。凝固を終了した
ものは幅12mmを有するテープ状を呈していた。凝固浴
液中のテープを速度20m/分で引き取り、次いで温度
70℃の温水で洗浄して大部分の硫酸および硫酸ソーダ
を除いた後、濃度0.2%の苛性ソーダ水溶液中に導い
て精練し、酸成分を完全に除去したテープを得た。

【0039】精練後のテープをニップローラーに導き含
水率70%のテープとした。次いで380℃に加熱した
ローラー上で熱処理してフィルム状物の前駆体を得た。

この前駆体を温度340℃の加熱したホットチューブを
有する延伸機を用いて延伸し、延伸倍率が8倍であるフ
ィルム状物を得た。

【0040】得られたフィルム状物の厚みをデジマチック
マイクロメータ（三豊（株）製）で、幅をノギス（三
豊（株）製）でそれぞれ測ったところ、厚み37ミクロ
ンおよび幅2.1mmであった。

【0041】これらの値から計算によって求めたアスペ
クト比は56.8であった。また、引っ張り強度および
引っ張り伸度はそれぞれ26.9kg/mm² および10.9
%であった。

（実施例2～13、比較例1）実施例1で得た四フッ化
エチレン系樹脂からなるフィルム状物を次に示す条件で
物理的接着向上表面処理と表面樹脂加工を実施し評価し
た結果を表1にまとめた。

【0042】比較例として、物理的表面処理を行わずに
表面樹脂加工を実施した。

【0043】

【表1】

	物理的処 理方法	処理回数 又は時間	膜剥離強力 kg/mm ²
実施例 2	A	3回	7
実施例 3	A	6回	16
実施例 4	A	12回	17
実施例 5	B	8秒	9
実施例 6	B	20秒	16
実施例 7	B	60秒	20
実施例 8	C	0.5分	5
実施例 9	C	2分	12
実施例 10	C	4分	15
実施例 11	D	0.5分	8
実施例 12	D	3分	8
実施例 13	D	5分	19
比較例 1	—	—	0

表1から本発明によるものは、すぐれた樹脂接着力をも
つものであることが分かる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、四フッ化エチレン系樹
脂の有する優れた諸特性、すなわち、耐熱性、耐薬品
性、電気絶縁性、誘電特性、摩擦特性、耐候性などを有
し、かつ、優れた粘着性を有する粘着テープを提供し得
る。

【図面の簡単な説明】

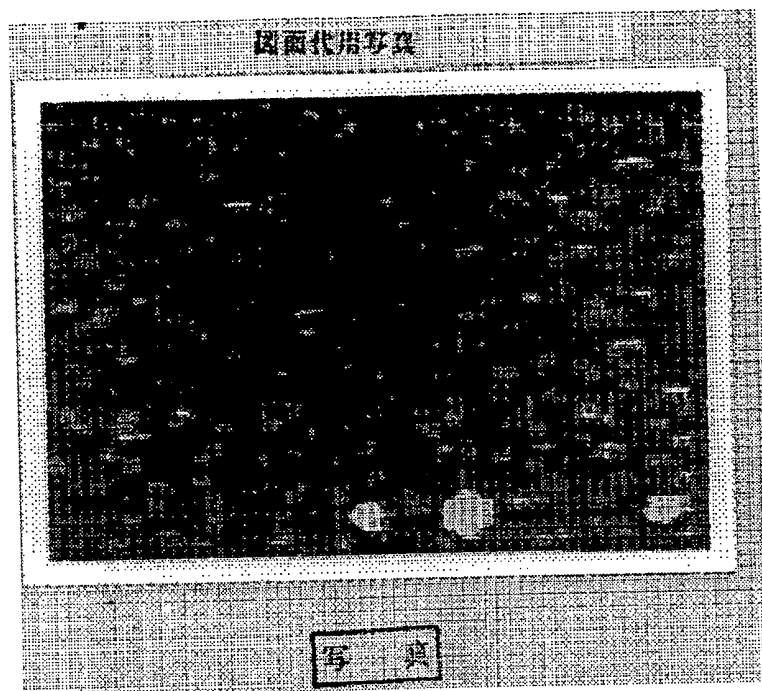
【図1】本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィ
ルム状物の表面形態を表すSEM写真。

【図2】従来のスカイブ法に基づく四フッ化エチレン系
樹脂フィルムの表面形態を表すSEM写真。

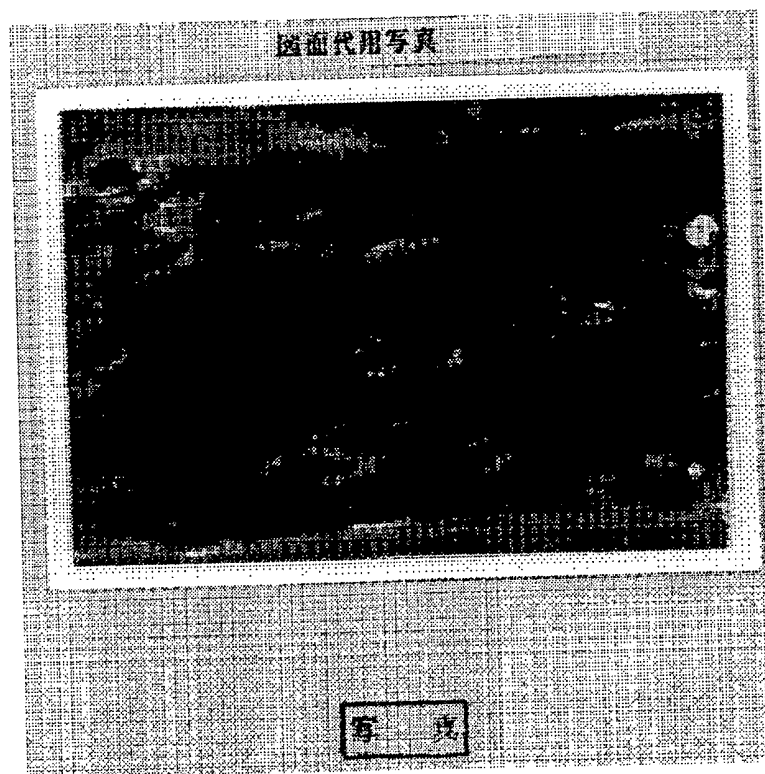
【図3】本発明の四フッ化エチレン系樹脂からなるフィ
ルム状物の表面形態を表すSEM写真。

【図4】従来のスカイブ法に基づく四フッ化エチレン系
樹脂フィルムの表面形態を表すSEM写真。

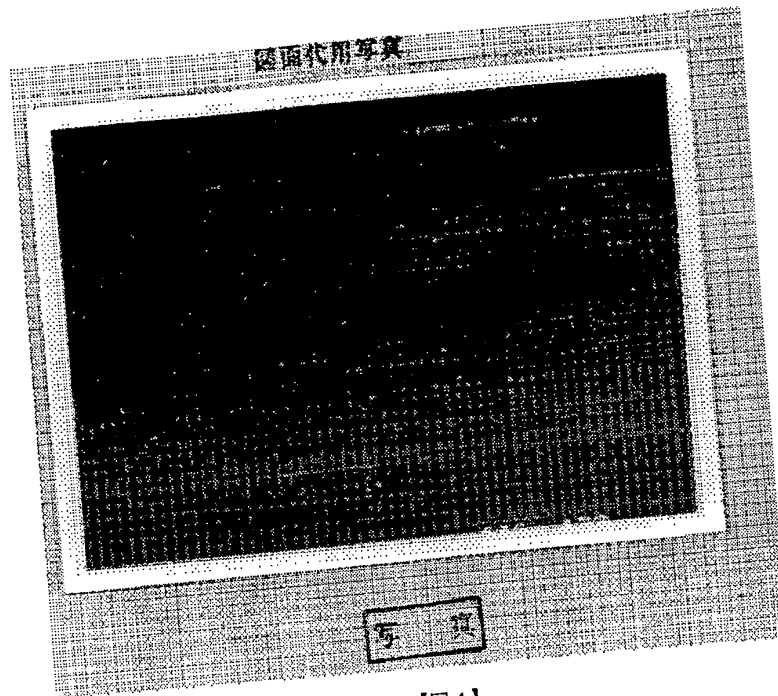
【图1】



【图2】



【图3】



【图4】

